

69

ANNALES DE LA SOCIÉTÉ SCIENTIFIQUE DE BRUXELLES

ASSOCIATION SANS BUT LUCRATIF

TOME SOIXANTE-NEUVIÈME, 1955

SÉRIE I

SCIENCES MATHÉMATIQUES, ASTRONOMIQUES ET PHYSIQUES

PREMIER FASCICULE

8 JUIN 1955



Publié avec le concours de la Fondation universitaire de Belgique
et du Gouvernement

LOUVAIN

Secrétariat de la Société Scientifique

11, RUE DES RÉCOLLETS, 11
Chèques postaux 2027.46

1955

Publication trimestrielle. Prix de ce fascicule séparé: 30 frs

AVIS

Les périodiques internationaux de références et de bibliographie sont autorisés à reproduire, moyennant due référence, les résumés que les auteurs placent en tête de leurs travaux dans ces *Annales*.

TABLE DE MATIÈRES

	PAGES
Manuscrits reçus le 31 janvier 1955	5
DEUXIÈME SECTION : Sciences physiques.	
L'effet Wien dans les solutions sodium-ammoniac, par MM. Gérard LEPOUTRE, Norbert SÉGARD et Andrew PATTERSON	5
La température critique des composés organiques, par M. Fr. VAN HECKE	11
Session du jeudi 28 avril 1955, à Bruxelles	23
PREMIÈRE SECTION : Sciences mathématiques et astronomiques	
DEUXIÈME SECTION : Sciences physiques	
Un oculaire triplet pour microscope, par M. A. BIOT	23
Mesure précise des masses des isotopes radioactifs, par spectrographie de masse, par M. J. M. DELFOSSE	24
Correction de réflexion aux mesures de diffusion moléculaire de la lumière, par MM. P. PUTZEVS et J. MINET	27
	29

Le prix d'ABONNEMENT aux ANNALES, série I, pour des personnes ne faisant pas partie de la Société scientifique, est fixé comme suit :

en Belgique, au Congo-Belge et au Luxembourg 100 fr.
dans les autres pays 150 fr.

MANUSCRITS REÇUS LE 31 JANVIER 1955

Deuxième Section

Sciences Physiques

L'effet WIEN dans les solutions sodium-ammoniac

PAR

MM. Gérard LEPOUTRE et Norbert SEGARD

Faculté Libre des Sciences de Lille

Andrew PATTERSON

Sterling Chemistry Laboratory, Yale University

I. — OBJET DE CETTE ÉTUDE

La conductance des solutions électrolytiques augmente avec le champ qui leur est appliqué. Cet effet fut découvert par WIEN (1), interprété par ONSAGER (2) et ONSAGER et WILSON (3), et réétudié expérimentalement par PATTERSON et ses élèves (4). Pour les électrolytes forts, cette augmentation de la conductance est due à la destruction des atmosphères ioniques, et l'on atteint rapidement un maximum. Pour les électrolytes faibles, l'effet WIEN (« 2nd effet WIEN ») provient d'un accroissement de la dissociation, et cette dissociation est loin d'être achevée quand on arrive à la limite des champs pratiquement disponibles (300 kilovolts par centimètre); les constantes de dissociation peuvent être calculées à partir de ce second effet WIEN.

On trouvera dans le travail de ECKSTROM et SCHMELZER (5) une excellente mise au point de ce qui a été fait jusqu'en 1939 concernant cet effet WIEN. Depuis de très nombreux articles ont paru dans le *Journal of the American Chemical Society*. L'un d'entre nous (6) a donné un résumé de ces différentes études.

Nous avons étudié, au laboratoire de chimie de Yale University (*), cet effet WIEN en solvants non aqueux, en commençant par les

(*) Travail enregistré à ce laboratoire sous le n° 1259.

solutions de sodium dans l'ammoniac liquéfié à — 78 degrés C. Ces solutions sont des électrolytes faibles; le sodium est partiellement dissocié en ions sodium et en électrons; en solutions diluées, ces électrons sont sujets à des interactions mal connues avec le solvant. L'effet WIEN devrait contribuer à nous éclairer sur ces interactions, et sur le degré de dissociation.

II — APPAREILLAGE ET MÉTHODES

1. *Préparation des solutions*

Les précautions indispensables à la préparation de solutions stables ont déjà été signalées⁽⁷⁾. Dans le cas présent, nous avons choisi la température de — 78° C pour trois raisons. On obtient facilement cette température dans un bain d'alcool et de glace carbonique, et à condition de renouveler fréquemment la glace carbonique, nous avons pu, durant des heures, éviter à ce bain des variations de température supérieures à 0,1° C. Par ailleurs, cette température étant toute proche du point de congélation de l'ammoniac (— 77,7° C), la tension de vapeur des solutions y est faible (3,5 à 4 cm de Hg), ce qui facilite beaucoup les manipulations. Enfin, ces solutions sont plus stables à froid, et on évite mieux, à — 78° C, la réaction endothermique de décomposition en amidure et hydrogène.

2. *Cellule de conductance*

Les électrodes utilisées jusqu'ici, en solutions aqueuses, étaient des disques de Platine (diamètre de l'ordre du cm) fort rapprochés (1 mm) entre lesquels le champ était assez bien défini. Nous avons dû, après essais, renoncer à un tel système. Une telle quantité de Platine catalyse effroyablement vite la réaction de décomposition. Et la forte conductance de nos solutions demande une constante de cellule beaucoup plus grande, faute de quoi toute précision est impossible.

Notre cellule finale contient seulement deux pointes de Platine, et un agitateur magnétique (*). La cellule est faite tout entière en verre 7-70 (**), qui a l'avantage de donner avec le Platine une soudure

(*) Nous avons dû enrober l'aimant dans du Pyrex. Des expériences préliminaires ont montré que les plastiques Kel-F et Teflon sont attaqués par nos solutions à — 78° C, et noircissent. Jusqu'ici, le sodium fondu était le seul réactif connu, capable d'attaquer ces matières.

(**) Corning Glass Works, Corning, New York, U. S. A.

hermétique au vide. Son volume est de $4,5 \text{ cm}^3$ et sa constante est $2,3 \text{ cm}^{-1}$. Faute d'un champ bien défini, il faut étalonner la cellule avec des solutions déjà connues.

3. Mesures électriques

Nous appliquons à la solution des signaux carrés, d'une longueur de deux microsecondes, sous une tension de 0 à 25.000 Volts. L'appareillage nécessaire, et le principe du pont différentiel de mesure, ont été déjà décrits (4).

Cependant, jusqu'ici, les mesures étaient relatives. On comparait la résistance de la solution étudiée à celle d'une autre solution, parcourue en parallèle par le même signal, et servant d'éalon. L'avantage de cette méthode relative est d'éliminer en grande partie l'effet d'échauffement : les deux solutions s'échauffent de la même manière pendant le passage du signal, et les changements de résistance dus à cet échauffement s'éliminent par soustraction. L'inconvénient est clair : on n'obtient que la différence d'effet WIEN entre les deux solutions.

Dans ce travail, nous comparons la solution à une résistance (*) dont la capacité, l'inductance, le coefficient de température, et les variations avec le voltage appliqué, sont négligeables. A condition de pouvoir calculer le changement de résistance dû à l'effet Joule, on obtiendra cette fois l'effet WIEN absolu, (avec, dans notre cas, la restriction impliquée par l'étalonnage de la cellule). Nous expliquerons plus loin comment nous avons trouvé une mesure expérimentale de cet effet Joule.

Les lectures se font à l'oscilloscope. Le signal carré, après avoir traversé en parallèle la cellule et la résistance de comparaison, et des résistances et capacités variables additionnelles, arrive aux deux primaires d'un transformateur spécial (**).

Ces deux primaires sont enroulés en sens opposés. Quand les impédances des deux circuits parallèles sont identiques, le secondaire ne reçoit rien, et ne transmet rien à l'oscilloscope. Pour chaque valeur du champ électrique, on ajuste donc les résistances et capacités variables jusqu'à ce que le sommet du signal carré se trouve ramené sur

(*) Corning Glass Works, Type H 39.

(**) Pulse transformer PIC, type P-III-C83, Polyphase Instrument Co., Bryn Mar, Penna, U. S. A.

la ligne de zéro de l'écran. On lit de la sorte les changements de résistance. On ne lance qu'un signal à la fois, à intervalles de quelques minutes.

III. — PREMIERS RÉSULTATS

1. *Echauffement*

Comme le montrent les photographies (fig. 1), les signaux présentent une pente à haut voltage. Cette pente est linéaire, et augmente

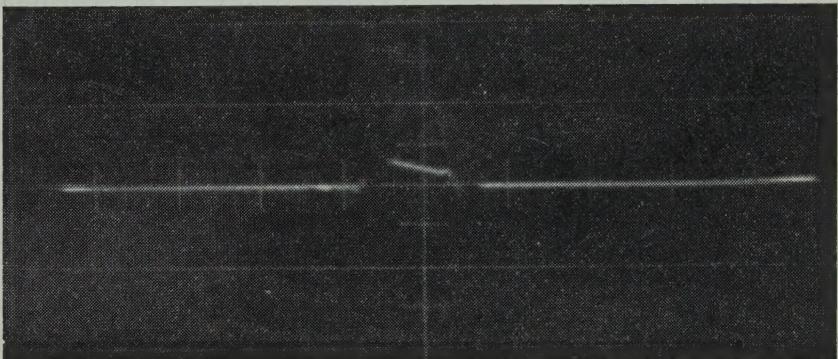


Fig. 1. — Un signal de deux microsecondes, avec résistances non équilibrées, et pente due à l'échauffement.

avec le voltage. Elle correspond à une diminution de résistance de la solution pendant le passage du courant; elle permet de calculer l'effet Joule, qui peut être éliminé de la sorte. Il est du même ordre de grandeur que l'effet WIEN lui-même.

On peut calculer, à partir de cet échauffement, que le volume de la solution parcouru par le courant est environ 4 % du total; pour bâtir autour des électrodes, distantes de 1 cm, un cylindre de même volume, il suffit de lui donner un rayon d'environ 2,5 mm. Bien que le champ ne puisse être uniforme, cela suggère cependant qu'il n'est pas trop étalé, et qu'il est du même ordre de grandeur, en Volts/cm, que le voltage appliqué aux électrodes.

2. *Effet Wien*

La figure 2 et le tableau (fig. 3) donnent les résultats de trois expériences. L'expérience 1, marquée par des croix, est la moins précise :

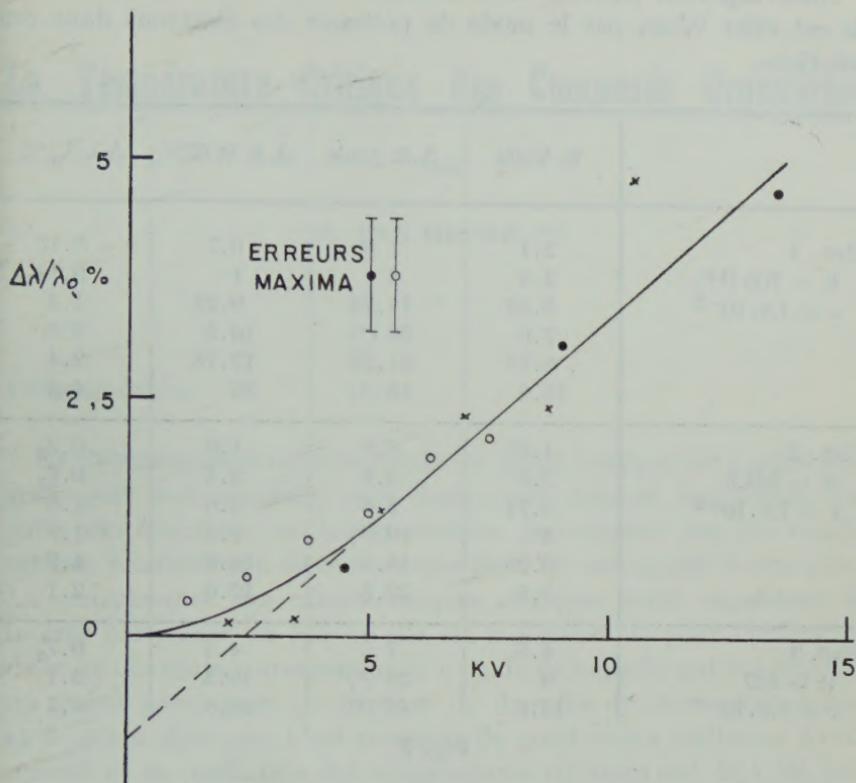


Fig. 2. — L'effet Wien, dans les solutions Sodium-Ammoniac; Exp. 1, \times ; Exp. 2, \circ ; Exp. 3, \bullet .

la solution commençait à se décomposer. Dans les expériences 2 et 3, la variation relative de conductance, $\Delta\lambda/\lambda_0$ est obtenue avec une précision expérimentale égale à $\pm 0,006$. L'aspect de la courbe est le même qu'en solutions aqueuses, mais l'effet est beaucoup plus grand.

Pour l'acide acétique, par exemple (4), en solution aqueuse, on n'obtient un effet de 4 % que pour un champ de 100 Kilovolts par cm (à la concentration $7,5 \cdot 10^{-4}$ M); nous obtenons ici un tel effet pour un champ de 15 Kilovolts par cm.

Il nous reste à améliorer la précision des lectures, à étendre ces lectures vers des champs plus élevés, et à étalonner la cellule avec un autre électrolyte mieux connu, pour lequel l'effet WIEN pourrait être calculé théoriquement.

Nous espérons pouvoir alors interpréter la valeur exceptionnelle de cet effet WIEN par le mode de présence des électrons dans ces solutions.

	K Volts	ΔR Joule	ΔR WIEN	$\Delta \lambda/\lambda_0$ %
<i>Exp. 1</i>	2.1	1.8	0.7	0.10
R = 700 (**)	3.5	5	1	0.14
c = 1.5. 10 ⁻²	5.25	11.25	9.25	1.3
	7.0	20 (*)	16.5	2.3
	8.75	31.25	17.75	2.4
	10.5	45 (*)	35	4.8
<i>Exp. 2</i>	1.25	0.6	1.9	0.3 ₃
R = 564.5	2.5	2.5	3.5	0.6 ₂
c = 1.8. 10 ⁻²	3.75	5.6	5.9	1.0
	5	10 (*)	7.5	1.3
	6.25	15.6	10.9	1.9
	7.5	22.5	12.0	2.1
<i>Exp. 3</i>	4.5	7	4.5	0.7 ₂
R = 627	9	28 (*)	19.5	3.1
c = 1.6. 10 ⁻²	13.5	46 (*)	29.5	4.7

Fig. 3.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) M. WIEN et J. MALSCH, *Ann. Physik* [4], 83, 305 (1927).
- (2) L. ONSAGER, *J. Chem. Phys.*, 2, 599 (1934).
- (3) W.S. WILSON, These, Yale University, 1936; H. S. HARNED et B. B. OWEN, « The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions », Reinhold Publishing Corp., New York, N. Y. 1950 (2nd éd.) pp. 95-114.
- (4) J. A. GLEDHILL et A. PATTERSON, *J. Phys. Chem.*, 56, 999 (1952).
- (5) H. C. ECKSTROM et SCHMELZER, *Chem. Rev.*, 24, 361 (1939).
- (6) N. SÉGARD, Effet Wien et Structure des Electrolytes, 2de thèse de Doctorat, Lille 1953.
- (7) J. F. DEWALD et G. LEPOUTRE, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 3369 (1954).

(*) Ces valeurs de ΔR Joule sont expérimentales, et ont servi à calculer les autres.

(**) Dans cette expérience, la résistance a augmenté avec le temps, jusqu'à 730 ohms, et nous en avons tenu compte pour le calcul des $\Delta \lambda/\lambda$ %.

La Température Critique des Composés Organiques

PAR

F. VAN HECKE (*)

INTRODUCTION

La détermination expérimentale du point critique est parfois non seulement fort malaisée, mais même très souvent impossible, par suite des réactions de transformation provoquées par les températures relativement élevées auxquelles l'on est appelé à travailler. La connaissance des caractéristiques critiques revêt cependant un intérêt particulier du fait qu'elle est indispensable pour l'utilisation de la loi des états correspondants, à l'aide de laquelle ont été réalisées un grand nombre de corrélations de données de thermodynamique et de génie chimique. C'est pourquoi de nombreuses méthodes d'estimation et de prédiction des températures critiques ont déjà été proposées.

Ces méthodes d'évaluation sont basées sur diverses propriétés physiques, telles que les points de fusion et d'ébullition, les densités de la phase liquide et de la phase vapeur à différentes températures, la tension superficielle, la réfraction moléculaire et certaines constantes fonctionnelles semblables à celles utilisées pour le calcul du parachor.

Un examen critique et comparatif des méthodes les plus significatives a été fait par C. Vowles (12) et Kobe et Lynn (7). Il s'avère que l'erreur moyenne, relative à 95 % des températures critiques calculées, est de l'ordre de ± 3 à 4 %, et que la proportion des résultats erratiques ne dépasse pas 5 % de l'ensemble.

La nouvelle méthode d'estimation des températures critiques qui est présentée ici se caractérise par une exactitude plus grande, la déviation moyenne des valeurs calculées étant inférieure à ± 1 %.

(*) Adresse actuelle : Société Carbochimique S. A. à Tertre.

PRINCIPE DE LA MÉTHODE

La méthode proposée est basée sur l'hypothèse de l'existence, pour certains groupes de composés, d'une relation linéaire entre la température critique T_c ($^{\circ}$ K ou $^{\circ}$ R) et la tangente de la courbe température - tension de vapeur au point d'ébullition, $(dT/dp)_{T_b}$, soit :

$$T_c = m(dT/dP)_{T_b} + b \quad (1)$$

Les constantes m et b sont caractéristiques du groupe auquel appartient le composé. Ce groupe est déterminé par le point d'intersection des droites de tension de vapeur tracées sur diagramme de Cox.

La méthode de représentation graphique proposée par Cox (3) consiste en une comparaison, à température égale, du logarithme de la tension de vapeur du corps étudié et du logarithme de la tension de vapeur d'un composé de référence. La signification thermodynamique de la méthode de Cox a été examinée par Othmer (9). Il a montré que l'imprécision qui est introduite dans l'équation de Clapeyron-Clausius :

$$d(\ln p) = \frac{-\lambda}{R} d\left(\frac{1}{T}\right) \quad (2)$$

en supposant que la variation enthalpique λ est une constante dans le domaine de température considéré, est en grande partie éliminée par la méthode de Cox, qui correspond à l'expression :

$$d(\ln p) / d(\ln p') = \lambda / \lambda' \quad (3)$$

ou, sous sa forme intégrée, à

$$\ln p = \lambda / \lambda' \cdot \ln p' + c \quad (4)$$

Du fait de la variation simultanée de λ et de λ' en fonction de la température, le rapport λ / λ' reste pratiquement constant dans des intervalles de température d'autant plus grands qu'il existe une similitude chimique plus accentuée entre le composé étudié et le composé de référence.

Calingaert et Davis (2) ont montré qu'en utilisant la vapeur d'eau comme élément de référence les données de tension de vapeur de certains composés passent par des points d'intersection qui sont caractéristiques de la famille chimique à laquelle ils appartiennent. Ces points de convergence se situent dans une région de température et de pression de l'ordre de 1.000° C et 10^6 mm Hg. Il ne semble pas qu'ils aient une signification physique particulière.

SÉLECTION DES DONNÉES EXPÉRIMENTALES

a. Températures critiques

Le choix des températures critiques utilisées dans le présent travail a été rendu plus aisés grâce aux travaux de C. Vowles (12), de Kobe et Lynn (7), et de l'American Petroleum Institute Project 44 (1). Les deux derniers auteurs ont malheureusement englobé dans leur sélection de données critiques un certain nombre de valeurs qui n'ont jamais été déterminées expérimentalement, mais sont uniquement le résultat d'un calcul basé sur l'une ou l'autre méthode de corrélation.

Toutes ces valeurs calculées ont été écartées. Seules les données expérimentales, dont le degré de précision est suffisant pour servir de base à l'établissement et la vérification d'une méthode de corrélation, ont été retenues (11).

b. Tensions de vapeur

Il est évidemment indiqué de n'utiliser que des données dont le degré d'imprécision est inférieur à l'erreur expérimentale estimée de la grandeur à déterminer, en l'occurrence la température critique. Ceci équivaut en pratique à spécifier que les valeurs (dT/dP) doivent comporter au moins trois chiffres significatifs. De ce fait le choix des tensions de vapeur utilisables est limité à celles qui ont été déterminées au moyen de composés pour lesquels l'écart entre la température d'ébullition et de condensation ne dépasse pas 0,1 °C.

Les valeurs expérimentales (dT/dP) publiées par Swietoslawski et ses collaborateurs, ainsi que celles sélectionnées par l'API project 44 sont parfaitement satisfaisantes pour la présente corrélation. Toutes les autres valeurs utilisées ont été calculées à partie des données de tension de vapeur sélectionnées par le Bureau international des Standards Physico-chimiques (10).

Le calcul de (dT/dP) est obtenu directement par différentiation lorsque les données de tension de vapeur sont présentées sous la forme d'une équation. Pour les données publiées sous forme de tableau (dT/dP) peut être calculé par l'intermédiaire d'une équation du type $d(\ln P) = -\alpha d(1/T)$ dont le coefficient directeur α est déterminé graphiquement.

CALCUL DES PARAMÈTRES CARACTÉRISTIQUES

Les paramètres m et b de l'équation (1) ont été calculés par la méthode des moindres carrés.

La détermination préalable des groupes caractéristiques de composés a été faite en utilisant l'eau comme composé de référence universel. Comme les points d'intersection des différentes familles, sont, sur diagramme de Cox, parfois très rapprochés, il a été fait usage d'un diagramme de grandes dimensions (125 × 45 cm) afin d'obtenir la précision voulue.

DONNÉES EXPÉRIMENTALES UTILISÉES

Toutes les données expérimentales utilisées, ainsi que les valeurs correspondantes calculées au moyen de la présente corrélation, figurent au tableau I, où elles sont groupées par famille de Cox.

1. *Paraffines* $T_c = 11.624,7 (dT/dP) + 15,7$

L'examen au diagramme de Cox montre que les droites du méthane et de l'éthane ne passent pas par le point de convergence du groupe des paraffines. Ces deux composés ne peuvent donc pas être inclus dans la corrélation des Températures critiques des paraffines. A titre purement indicatif cependant, ils ont été repris au tableau I.

2. *Oléfines* $T_c = 12.345,3 (dT/dP) + 5,3$

Au diagramme de Cox, la droite de l'éthylène ne passe pas par le point d'intersection du groupe des oléfines. Ce composé figure au tableau I à titre indicatif.

3. *Alcools Paraffiniques* $T_c = 14.146,3 (dT/dP) + 55,3$

Il n'existe pas d'indications suffisantes concernant la précision de la donnée (dT/dP) de l'alcool butylique. Il est même probable que la valeur attribuée à Stull (6) n'ait pas été obtenue expérimentalement, mais ait été déduite au moyen d'une méthode de corrélation. L'alcool butylique figure au tableau I à titre indicatif.

4. *Esters aliphatiques* $T_c = 8.753,1 (dT/dP) + 179$

Les données (dT/dP) de l'isobutylpropionate, de l'éthyl-isobutyrate et du propylisobutyrate publiées par Jordan (6) ne semblent pas avoir été obtenues par voie expérimentale. Elles ne sont reprises au tableau I qu'à titre strictement indicatif.

5. *Benzène et monohalogénures de phényle* $T_c = 12.059,6 (dT/dP) + 47,4$

Ce groupe comprend également le naphtalène, le biphenyl, le diphenylméthane, et selon toute probabilité tous les composés aromatiques fortement condensés. Les composés du type phénol et aniline ne font pas partie de ce groupe.

La température critique du biphenyl déterminée par Cork (11) est probablement trop élevée par suite de la décomposition partielle de l'échantillon utilisé (écart croissant entre la température d'apparition et de disparition du ménisque).

6. *Composés aromatiques alkylés* $T_c = 10.097,4 (dT/dP) + 125,9$

La température critique du tert.-butylbenzène a été déterminée par Altschul, qui l'a attribuée à l'isobutylbenzène. Un examen des densités à 10° C, 15° C et 20° C ainsi que du point d'ébullition, déterminés par Landolt sur le même échantillon, montre qu'il s'agit en réalité de tert.-butylbenzène (11).

7. *Alicycliques* $T_c = 7.987,5 (dT/dP) + 195$

Au diagramme de Cox l'éthylcyclopentane ne passe pas par le point de convergence du groupe des alicycliques.

Ce composé ne figure donc au tableau I qu'à titre indicatif.

8. *Composés aliphatiques halogénés*

L'examen au diagramme de Cox des composés dont la température critique a été déterminée, montre qu'il existe plusieurs groupes bien distincts : les composés en C₁ et C₂ contenant au moins un atome d'hydrogène, les composés en C₁ et C₂ perhalogénés, et les composés perfluorés à quatre atomes de carbone ou plus.

TABLEAU I

Composé	dT/dP °C/mm Hg	Réf. et notes	T_c °K exp.	Réf. et notes	T_c °K calc.	Déviation %	
<i>Paraffines</i>							
Méthane	(a)	0,0160	(¹)	191,1	(⁷)	201,7	+ 5,56
Ethane	(a)	0,0244	(¹)	305,5	(⁷)	299,4	— 2,—
Propane		0,0298	(¹)	370,—	(¹)	362,2	— 2,12
n-Butane		0,0347	(¹)	425,2	(¹)	419,1	— 1,43
iso-Butane		0,0337	(¹)	408,1	(¹)	407,5	— 0,15
n-Pentane		0,0386	(¹)	469,8	(¹)	464,5	— 1,12
iso-Pentane		0,0381	(¹)	461,—	(¹)	458,6	— 0,51
néo-Pentane		0,0365	(¹)	433,8	(¹)	440,—	+ 1,44
n-Hexane		0,0419	(¹)	507,9	(¹)	502,8	— 1,—
2 méthyl Pentane		0,0414	(¹)	498,1	(¹)	497,—	— 0,22
3 méthyl Pentane		0,0418	(¹)	504,4	(¹)	501,7	— 0,74
22 diméthyl Butane		0,0411	(¹)	489,4	(¹)	493,5	+ 0,84
23 diméthyl Butane		0,0417	(¹)	500,3	(¹)	500,5	+ 0,04
n-Heptane		0,0448	(¹)	540,2	(¹)	536,5	— 0,68
2 méthyl Hexane		0,0443	(¹)	531,1	(¹)	530,7	— 0,07
3 méthyl Hexane		0,0446	(¹)	535,3	(¹)	534,2	— 0,21
3 éthyl Pentane		0,0448	(¹)	540,8	(¹)	536,5	— 0,78
22 diméthyl Pentane		0,0439	(¹)	520,9	(¹)	526,1	+ 0,99
23 diméthyl Pentane		0,0448	(¹)	537,9	(¹)	536,5	— 0,25
24 diméthyl Pentane		0,0437	(¹)	520,3	(¹)	523,7	+ 0,66
33 diméthyl Pentane		0,0451	(¹)	536,—	(¹)	540,—	+ 0,75
223 triméthyl Butane		0,0448	(¹)	531,5	(¹)	536,5	+ 0,94
n-Octane		0,0474	(¹)	569,4	(¹)	566,8	— 0,47
2 méthyl Heptane		0,0469	(¹)	561,—	(¹)	560,9	— 0,01
3 méthyl Heptane		0,0471	(¹)	565,—	(¹)	563,3	— 0,31
4 méthyl Heptane		0,0470	(¹)	563,—	(¹)	562,1	— 0,16
3 éthyl Hexane		0,0472	(¹)	567,—	(¹)	564,4	— 0,46
22 diméthyl Hexane		0,0465	(¹)	552,—	(¹)	556,3	+ 0,78
23 diméthyl Hexane		0,0472	(¹)	566,—	(¹)	564,4	— 0,28
24 diméthyl Hexane		0,0466	(¹)	555,—	(¹)	557,5	+ 0,44
25 diméthyl Hexane		0,0465	(¹)	552,2	(¹)	556,3	+ 0,74
33 diméthyl Hexane		0,0474	(¹)	564,—	(¹)	566,8	+ 0,49
34 diméthyl Hexane		0,0475	(¹)	571,—	(¹)	567,9	— 0,54
3 éthyl 2 méthyl Pentane		0,0475	(¹)	568,—	(¹)	567,9	— 0,02
3 éthyl 3 méthyl Pentane		0,0484	(¹)	578,—	(¹)	578,4	+ 0,06
223 triméthyl Pentane		0,0478	(¹)	576,—	(¹)	569,1	— 1,20
224 triméthyl Pentane		0,0465	(¹)	544,4	(¹)	556,3	+ 2,18
234 triméthyl Pentane		0,0476	(¹)	568,—	(¹)	569,1	+ 0,19
233 triméthyl Pentane		0,0483	(¹)	576,—	(¹)	577,6	+ 0,27
<i>Oléfines</i>							
Ethylène	(a)	0,0224	(¹)	282,4	(⁷)	281,8	— 0,21
Propène		0,0289	(¹)	365,—	(⁷)	362,1	— 0,80
1-Butène		0,0337	(¹)	419,6	(⁷)	421,3	+ 0,41
2-Butène		0,0345	(¹)	430,—	(¹)	431,2	+ 0,28
iso-Butylène		0,0338	(¹)	417,9	(⁷)	420,1	+ 0,53
1-Pentène		0,038	(¹)	474,—	(⁷)	474,4	+ 0,09
2-Pentène		0,038	(¹)	475,6	(⁷)	474,4	— 0,25

TABLEAU I (suite)

Composé	dT/dP °C/mm.Hg	Réf. et notes	T_c °K exp.	Réf. et notes	T_c °K cale.	Déviation %
<i>Oléfines (suite)</i>						
2 méthyl 2 butène	0,038	(1)	470,-	(7)	474,4	+ 0,93
1 Hexène	0,041	(1)	516,7	(7)	511,5	- 1,02
1 Octène	0,046	(1)	578,-	(7)	573,2	- 0,85
<i>Alcools Paraffiniques</i>						
Alc. méthylique	0,0325	(10)c26	513,2	(7)	515,1	+ 0,37
Alc. éthylique	0,0332	(10)c16	516,-	(7)	525,-	+ 1,75
Alc. n-propylque	0,0338	(10)c16	537,-	(7)	553,5	- 0,65
Alc. iso-propylque	0,0315	(10)c18	508,8	(7)	501,-	- 1,55
Alc. n-butylque	0,0358	(10)c13	561,-	(7)	561,8	+ 0,14
Alc. butylque second.	(a) 0,0340	(10)c24	538,-	(7)	536,3	- 0,31
Alc. butylque tert.	0,0324	(10)c18	508,-	(7)	513,7	+ 1,12
Alc. iso-butylque	0,0349	(10)c21	552,2	(11)	549,1	- 0,57
<i>Esters Aliphatiques</i>						
Méthyl formate	0,0344	(10)c26	487,2	(7)	480,3	- 1,45
Ethyl formate	0,0374	(10)c26	508,5	(7)	506,4	- 0,42
Propyl formate	0,0408	(10)c26	538,1	(7)	536,2	- 0,36
isobutyl formate	0,0427	(5)c15	551,4	(7)	552,8	+ 0,26
méthyl acétate	0,0375	(10)c25	506,9	(7)	507,3	+ 0,08
éthyl acétate	0,0401	(10)c25	523,3	(7)	530,-	+ 1,28
n-propyl acétate	0,0430	(10)c25	549,4	(7)	555,4	+ 1,09
n-butyl acétate	0,0456	(10)c25	579,2	(12)	578,2	- 0,17
méthyl propionate	0,0404	(10)c26	530,6	(12)	532,7	+ 0,40
éthyl propionate	0,0425	(10)c26	546,1	(12)	551,1	+ 0,92
isobutyl propionate	(a) 0,0464	(8)c	592,2	(12)	585,2	- 1,19
méthyl butyrate	0,0430	(10)c26	554,5	(7)	555,4	+ 0,17
éthyl butyrate	0,0435	(5)c15	566,2	(12)	559,8	- 1,13
méthyl isobutyrate	0,0416	(10)c26	540,8	(7)	543,2	+ 0,44
éthyl isobutyrate	(a) 0,0432	(8)c	553,-	(7)	557,2	+ 0,76
propyl isobutyrate	(a) 0,0465	(8)c	589,2	(12)	586,1	- 0,53
isobutyl isobutyrate	0,0483	(10)c23	602,2	(12)	601,8	- 0,07
<i>Groupe du Benzène</i>						
Fluorobenzène	0,0424	(10)c26	559,8	(7)	558,7	- 0,20
Chlorobenzène	0,0488	(10)c27	632,4	(7)	635,9	+ 0,54
Bromobenzène	0,0517	(10)c27	670,-	(7)	670,8	+ 0,12
Benzène	0,0427	(1)	562,6	(1)	562,3	- 0,05
Naphtalène	0,0584	(1)	749,-	(12)	751,6	+ 0,35
Biphényle	(a) 0,0615	(8)c11	801,-	(11)	789,-	- 1,53
Diphenylméthane	0,0606	(8)c5	770,-	(11)	778,2	+ 1,07
<i>Aromatiques alkylés</i>						
Toluène	0,0463	(1)	594,-	(7)	593,4	- 0,10
o-Xylène	0,0497	(1)	631,6	(7)	627,7	- 0,62
m-Xylène	0,0490	(1)	619,-	(7)	620,7	+ 0,28
p-Xylène	0,0492	(1)	618,-	(7)	622,7	+ 0,76
éthyl benzène	0,0490	(1)	619,6	(7)	620,7	+ 0,18
123 triméthylbenzène	0,0525	(1)	668,-	(1)	656,-	- 1,80
124 triméthylbenzène	0,0517	(1)	654,4	(7)	647,9	- 0,95
135 triméthylbenzène	0,0510	(1)	641,-	(7)	640,9	- 0,02
2' éthyl 1 méthylbenzène	0,0516	(1)	653,-	(1)	646,9	- 0,94
3 éthyl 1 méthylbenzène	0,0509	(1)	636,-	(1)	639,9	+ 0,61
4 éthyl 1 méthylbenzène	0,0514	(1)	636,-	(1)	644,9	+ 1,40

TABLEAU I (suite)

Composé	dT/dP °C/mm Hg	Réf. et notes	T_c °K exp.	Réf. et notes	T_c °K calc.	Déviation %
<i>Aromatiques alkylés (suite)</i>						
n-propyl benzène	0,0514	(1)	638,8	(7)	644,9	+ 0,96
iso-propyl benzène	0,0508	(1)	635,9	(7)	638,8	+ 0,46
1245 tétraméthylbenzène	0,0542	(1)	675,7	(7)	673,2	- 0,37
tert. Butyl benzène (a)	0,0527	(1)	650,3	(11)	658,-	+ 1,28
<i>Alicycliques</i>						
Cyclopentane	0,0400	(1)	511,8	(7)	514,5	+ 0,52
cyclohexane	0,0438	(1)	553,-	(7)	544,8	- 1,49
méthylcyclopentane	0,0427	(1)	532,8	(7)	536,1	+ 0,62
méthylcyclohexane	0,0467	(1)	572,3	(7)	568,-	- 0,75
éthylcyclopentane (a)	0,0462	(1)	569,5	(7)	564,-	- 0,98
11 diméthylcyclopentane	0,0450	(1)	550,-	(1)	554,4	+ 0,80
1 cis 2 diméthylcyclopentane	0,0460	(1)	565,-	(1)	562,4	- 0,46
1 trans 2 diméthylcyclopentane	0,0452	(1)	555,-	(1)	556,-	+ 0,18
1 cis 3 diméthylcyclopentane	0,0453	(1)	555,-	(1)	556,8	+ 0,32
1 trans 3 diméthylcyclopentane	0,0452	(1)	555,-	(1)	556,-	+ 0,18
<i>Halogénures de Paraffines C₁ et C₂</i>						
Fluorure de méthyle	0,0238	(10)c17	317,8	(7)	316,6	- 0,39
Chlorure de méthyle	0,0310	(5)c10	416,3	(7)	412,9	- 0,82
Chloroforme	0,0402	(10)c27	536,6	(7)	536,-	- 0,11
difluorochlorométhane	0,0281	(8)c3	369,6	(7)	375,1	+ 1,49
fluorodichlorométhane	0,0339	(6)c3	451,7	(7)	451,7	0,-
chlorure d'éthyle	0,0346	(10)c7	460,4	(7)	461,1	+ 0,15
bromure d'éthyle	0,0380	(10)c27	503,9	(7)	506,6	+ 0,53
11 dichloroéthane	0,0388	(5)c19	523,-	(7)	517,3	+ 1,10
12 dichloroéthane	0,0423	(5)c20	561,-	(7)	564,1	+ 0,55
chlorure de méthylène (a)	0,0370	(10)c12	489,3	(7)	493,2	+ 0,8
<i>Paraffines C₁ et C₂ perhalogénées</i>						
tétrachlorure de carbone	0,0438	(10)c26	556,4	(7)	562,8	+ 1,16
trifluorochlorométhane	0,0245	(8)c1	302,-	(7)	283,1	- 6,25
difluorodichlorométhane	0,0312	(8)c8	384,7	(7)	380,2	- 1,17
fluorotrichlorométhane	0,0371	(8)c3	471,2	(7)	465,7	- 1,16
trifluorochloroéthylène	0,0312	(8)c1	379,-	(7)	380,2	+ 0,32
trifluorotrichloroéthane	0,0395	(8)c3	487,3	(7)	500,5	+ 2,71
tétrafluorodichloroéthane	0,0338	(8)c3	418,9	(7)	417,9	- 0,24
<i>Nitriles aliphatiques</i>						
acétonitrile	0,0420	(10)c9	547,9	(7)	546,9	- 0,18
propionitrile	0,0438	(10)c6	564,4	(7)	563,-	- 0,24
butyronitrile	0,0465	(10)c9	582,3	(7)	587,2	+ 0,84
capronitrile	0,0501	(10)c9	622,-	(7)	619,4	- 0,41
<i>Acides aliphatiques</i>						
acide propionique	0,0413	(10)c13	612,-	(7)	608,4	- 0,58
acide n-butyrrique	0,0418	(10)c22	628,-	(7)	622,9	- 0,81
acide iso-butyrrique	0,0416	(10)c22	609,-	(7)	617,1	+ 1,34
acide iso-valyrrique	0,0422	(10)c14	634,-	(7)	634,5	+ 0,84
<i>Ethers aliphatiques</i>						
éther diméthylique	0,0296	(10)c2	400,1	(7)	403,1	+ 0,76
éther méthyléthylique	0,0329	(10)c4	437,9	(7)	432,2	- 1,30
éther diéthylique	0,0372	(10)c25	467,-	(7)	470,1	+ 0,62
éther éthylpropylque	0,0406	(5)c	500,6	(7)	500,1	- 0,1

a. Composés halogénés en C₁ et C₂ contenant au moins un H.

$$T_c = 13.380,6 (dT/dP) - 1,9$$

La température critique du chlorure de méthylène n'est pas connue avec une certitude suffisante. Ce composé figure au tableau I, (à titre indicatif), avec une température critique de 483°K. Cette détermination est due à Sugarawa (7).

b. Composés perhalogénés en C₁ et C₂. $T_c = 14.492,8 (dT/dP) - 72$

La majorité des valeurs (dT/dP) de ce groupe de composés ne répond pas aux normes de précision exigées par la présente corrélation. Ainsi, dans le cas du fluorotrichlorométhane, difluorodichlorométhane, trifluorochlorométhane et tétrafluorodichloroéthane, les valeurs (dT/dP) ont été calculées à partir d'équations établies pour un domaine de température d'environ 150° C, à partir d'un nombre restreint de données expérimentales (maximum de trois points expérimentaux dans la région de 100 mm Hg à 1.500 mm Hg). Les données ont cependant été utilisées en vue d'illustrer l'importance des déviations qui découlent de l'usage de valeurs (dT/dP) approchées.

Les résultats de ce groupe n'ont pas été retenus lors de l'examen de l'exactitude de la méthode de corrélation (examen des % de déviation).

c. Composés perfluorés à quatre atomes de carbone ou plus

Les données critiques ne sont disponibles que pour trois composés. La corrélation n'a donc pas été calculée.

9. *Nitriles aliphatiques* $T_c = 8.951,2 (dT/dP) + 171$

10. *Acides aliphatiques* $T_c = 29.000 (dT/dP) - 589,3$

Au diagramme de Cox, l'acide acétique ne passe pas par le point de convergence du groupe des acides aliphatiques. Ce fait a déjà été signalé par Othmer (9), qui attribue cette particularité à l'importante association moléculaire qui se produit en phase vapeur.

11. En ce qui concerne d'une part les amines aliphatiques et les éthers, il n'a pas été possible d'établir de manière certaine des points de convergence pour chaque groupe.

Il semble cependant que la relation linéaire, $T_c = m(dT/dP) + b$

soit respectée. Les données expérimentales concernant les éthers aliphatiques sont présentées au Tableau I. Elles sont conformes à l'équation $T_c = 8.814,1 (dT/dP) + 142,3$.

En ce qui concerne d'autre part, les thio-alcools, les sulfures et cétones aliphatiques, les amines et nitriles aromatiques, les phénols et les acétyléniques, les données expérimentales disponibles sont insuffisantes pour l'établissement d'une équation de corrélation.

DISCUSSION

Un examen des données du tableau I montre que la corrélation proposée permet réellement l'estimation de la température critique avec une exactitude satisfaisante. Environ cent-vingt composés ont servi au calcul des paramètres caractéristiques ; pour ceux-ci l'écart moyen des températures critiques calculées est de 0,63 % et l'écart maximum 2,2 %. La signification physique exacte des familles de Cox n'est pas encore complètement élucidée. Dans l'ensemble les groupes de Cox reproduisent assez fidèlement les familles chimiques. Il y a cependant certaines exceptions à cette règle, p. ex. l'acide acétique, le méthane et l'éthane, l'éthylène et l'éthylcyclopentane. Parmi ceux-ci l'acide acétique et le méthane ne satisfont pas, — comme prévu — la corrélation du groupe correspondant; par contre l'éthylène et l'éthylcyclopentane donnent une corrélation satisfaisante.

La question la plus importante qui se pose pour toute corrélation est de savoir dans quelle mesure elle peut être extrapolée. Une réponse rigoureuse ne peut être donnée que lorsqu'il aura été possible d'expliquer ou encore de justifier à partir de considérations théoriques l'hypothèse fondamentale, soit l'existence de la relation linéaire entre T_c et (dT/dP) .

A défaut d'une vérification de ce genre, il reste cependant possible de vérifier si la déviation des valeurs calculées est inférieure ou supérieure à l'erreur expérimentale qui affecte les données sur lesquelles elle est basée.

Un examen de ce genre est évidemment fort malaisé, surtout pour des données telles que T_c et (dT/dP) .

Une estimation de l'erreur expérimentale maximum a cependant été tentée pour environ soixante-dix composés — paraffines, oléfines, aromatiques alkylés et alicycliques.

TABLEAU I (*suite*)

Notes : a : n'a pas été utilisé pour le calcul des paramètres m et b .

c : calculé à partir de données présentées sous forme de tableau.

1. Albright	8. Gilbey	15. Matthews	22. Schmidt
2. Aston	9. Heim	16. Merriman	23. Schuman
3. Benning	10. Herz	17. Michels	24. Stull
4. Berthoud	11. Jacquierod	18. Parks	25. Wojciekowsk
5. Crafts	12. Jungers	19. Reilby	26. Young
6. Dreisbach	13. Kahlbaum	20. Rex	27. Zmackzynski
7. Giauque	14. Landolt	21. Richardson	

Le pourcentage de déviation de la température critique calculée est dans l'ensemble, inférieur ou du même ordre de grandeur que l'erreur expérimentale maximum estimée.

Les cas limite sont le 223 triméthylpentane et le 224 triméthylpentane pour lesquels le pourcentage de déviation est respectivement de — 1,2 % et 2,18 %, tandis que l'erreur expérimentale globale ne dépasse probablement pas 1 %.

Il n'a pas été possible jusqu'à présent de trouver une explication satisfaisante pour cette anomalie. On peut cependant admettre qu'elle n'est pas d'une importance suffisante pour réfuter l'exactitude de l'hypothèse fondamentale de la corrélation.

Il est par ailleurs fort possible et même probable qu'une relation semblable existe entre la température critique T_c et (dT/dP) mesuré à une pression autre que 760 mm Hg.

Les données expérimentales précises ne sont malheureusement pas suffisamment nombreuses pour permettre la vérification de cette hypothèse.

D'autres auteurs ont proposé une corrélation entre la température d'ébullition et (dT/dP) . Cette méthode a été utilisée par Dreisbach (4). Un examen critique de cette corrélation montre que le pourcentage de déviation des valeurs calculées est souvent supérieur à l'erreur expérimentale maximum estimée.

Ceci semble indiquer que l'hypothèse de travail de Dreisbach — bien que fort utile — est moins susceptible de correspondre à une réalité physique que la corrélation entre la température critique et (dT/dP) .

L'auteur se fait un plaisir de remercier le Professeur H. P. Meissner,

sous la direction de qui ce travail a été entrepris, pour l'intérêt qu'il n'a cessé de témoigner, ainsi que pour ses suggestions et critiques encourageantes.

Department of Chemical Engineering
Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, Massachusetts, U. S. A.

NOMENCLATURE

b : paramètre, intercept. de l'axe des températures de l'équation de corrélation
 c : constante
 m : paramètre, coeff. directeur dans l'équation de corrélation.
 P, p : Tension de vapeur, mm Hg.
 R : constante du gaz, cal /mole °K.
 T : Température absolue °K.
 T_b : Température d'ébullition °K
 T_c : Température critique °K.
 α : coefficient directeur.
 λ : chaleur latente de vaporisation, cal /mole.

REFERENCES

- (1) American Petroleum Institute Research Project 44 : Selected Values of Physical and Thermodynamic properties of hydrocarbons and related compounds, Carnegie Press, 1953.
- (2) CALINGAERT and DAVIS : *Ind. Eng. Chem.* **17**, 1287, 1925.
- (3) E. COX : *Ind. Eng. Chem.*, **15**, 592, 1923.
- (4) R. DREISBACH, P. V. T. relationships of organic compounds, 3rd Ed. Handbook Publishers Sandusky, Ohio 1952.
- (5) International Critical Tables : Mc Graw-Hill, N. Y., 1926.
- (6) JORDAN : Vapor pressure of organic compounds. Interscience Publishers N. Y., 1954.
- (7) K. KOBE and E. LYNN : *Chem. Reviews*, **52**, 117, 1953.
- (8) LANDOLT and BORNSTEIN : Physikalisch-Chemische Tabellen, 5th Ed. Julius Springer Berlin.
- (9) D. F. OTHMER : *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 841, 1940.
- (10) J. TIMMERMANS : Physico-chemical constants of pure organic compounds, Elsevier 1950.
- (11) F. VAN HECKE : Critical constants of organic compounds M. Sc. Thesis in chemical engineering M. I. T. 1954.
- (12) C. VOWLES : Critical constants, M. Sc. Thesis in chemical engineering M.I.T., 1951.

SESSION DU JEUDI 28 AVRIL 1955
A BRUXELLES

Première Section

Sciences Mathématiques et Astronomiques

La Section constitue son Bureau :

Président : M. Fernand Simonart

Secrétaire : M. Robert Ballieu.

M. R. Ballieu fait une communication orale sur le théorème de Cayley-Hamilton.

Deuxième Section

Sciences Physiques et Chimiques

M. Ch. Manneback fait une communication orale, sur une propriété d'alternance des fréquences de vibration chez les molécules appartenant à une même série isotopique.

M. E. Hoge fait une communication sur l'année géophysique internationale 1957-1958. Le texte en sera insérée dans la Revue des questions scientifiques.

Un oculaire triplet pour microscope

PAR

A. BIOT

Société Belge d'Optique et d'Instruments de précision

RÉSUMÉ. — On décrit un nouvel oculaire dérivé de l'oculaire de Huyghens et dans lequel la pupille de sortie est notablement écartée du verre d'œil.

Parmi les différents types d'oculaire employés en microscopie, celui de Huyghens, bien connu, reste toujours le plus utilisé. Il possède l'avantage de la simplicité, donc d'un faible prix. On peut l'établir corrigé du chromatisme de grandeur. L'astigmatisme qu'il présente est faible. De plus, dans cet oculaire, le plan focal dans lequel doit se former l'image donnée par l'objectif se trouve en un endroit commode (à une distance de l'ordre de 10 mm en-dessous de l'appui de l'oculaire). Enfin, quand il est employé dans un microscope, il forme la pupille de sortie de l'instrument entier au-delà du verre d'œil — à une distance de ce dernier qui ne dépasse toutefois pas 10 mm dans les oculaires courants.

Si cette faible distance entre le verre d'œil et la pupille de sortie suffit souvent pour l'observation courante, il est cependant des cas où il est désirable que cette distance soit plus grande. Cela arrive chaque fois que l'on ne peut approcher suffisamment l'œil de l'oculaire pour que la pupille de sortie du microscope coïncide avec la pupille de l'œil. Et en particulier quand on doit coiffer l'oculaire d'une pièce auxiliaire optique ou mécanique. Ou bien quand l'observateur désire observer, malgré les inconvénients qui en résultent, en gardant les lunettes qui corrigeant les défauts de sa vue. Dans ces différents cas l'observation est très mal commode car on ne peut voir à la fois qu'une faible partie du champ; parfois même on ne peut en voir effectivement que le centre.

L'oculaire que nous présentons ci-dessous offre, sur l'oculaire de

Huyghens, l'avantage principal de donner une pupille de sortie éloignée jusqu'à 18 mm — ou plus — du verre d'œil.

Voici comment on peut imaginer que le nouvel instrument dérive de l'oculaire de Huyghens.

Ce dernier se compose de deux lentilles plan convexes séparées par une distance d . Appelons f_1 (lentille d'œil) et f_3 ($f_1 < f_3$) les distances focales de ces lentilles, φ_1 et φ_3 leurs puissances. On peut écrire $d = f_1 + d_2$ et, si Φ représente la puissance totale de l'ensemble, on a :

$$\Phi = \varphi_1 (1 - d_2 \varphi_3) \quad (1)$$

Plaçons dans le plan focal interne de la lentille d'œil une lentille négative de distance focale f_2 . La relation (1) est toujours satisfaite. Le plan focal de l'oculaire qui reçoit l'image donnée par l'objectif n'a pas changé de place. Par contre, l'autre plan focal s'est déplacé dans le sens de la marche de la lumière. Donc aussi la pupille de sortie. La valeur du déplacement dépend de celle de f_2 . Cela résout le problème que nous étudions — si les aberrations restent suffisamment corrigées.

L'aberration chromatique de grandeur n'est plus nulle. La condition

$$d = \frac{b_1 + b_3}{2}$$

qui exprime la réalisation de l'achromatisme dans l'oculaire de Huyghens n'est plus valable. Elle est remplacée par une autre plus compliquée. La lentille concave n'introduit pas d'astigmatisme par elle-même. Toutefois, comme elle modifie, par rapport à ce qui se passe dans l'oculaire de Huyghens, la marche des rayons à travers le verre d'œil, il s'introduit un certain astigmatisme qu'il est possible de corriger en remplaçant le verre d'œil par un groupe de deux lentilles plan convexes identiques en contact, mises bosse contre bosse et de distance focale résultante égale à celle de la lentille unique initiale.

L'oculaire décrit ici comprend donc, en principe : un groupe d'œil formé de deux lentilles plan convexes identiques opposées par les bosses et en contact; au foyer de ce groupe une lentille concave; au-delà, une lentille de champ plan convexe disposée comme dans l'oculaire de Huyghens.

Ce système, qui comporte quatre éléments à déterminer est soumis à quatre conditions : celle de la puissance, celle d'achromatisme de grandeur, celles qui fixent la position des deux plans focaux. Nous nous proposons de revenir ultérieurement sur les relations qui expriment ces conditions.

Bien entendu, la description qui précède n'est que de principe. Il n'est pas indispensable de disposer la lentille de champ au foyer du groupe d'œil. Notons encore que la présence d'une troisième lentille dans l'oculaire peut permettre d'agir sur certaines aberrations non considérées dans l'oculaire de Huyghens.

Mesure précise des masses des isotopes radioactifs par spectrographie de masse

PAR

J. M. DELFOSSE

Les progrès réalisés au cours de ces dernières années en spectrographie de masse ont permis la détermination plus précise des masses des isotopes stables et notamment celle des substandards : le carbone, l'hydrogène et l'azote (1). Les masses des corps radioactifs sont au contraire déduites à partir de réactions nucléaires. Etant donné les différences observées dans un certain nombre de cas, il nous a paru intéressant de rechercher s'il n'était pas possible de mesurer directement la masse de ces corps radioactifs par les méthodes de la spectrographie de masse de précision.

Les très petites quantités de substances radioactives dont on dispose ne permettent généralement pas l'enregistrement des ions formés sur les plaques photographiques ordinaires. Nous avons essayé s'il n'était pas possible de les enregistrer sur plaques nucléaires sensibles au rayonnement que les ions radioactifs émettent. De cette façon, la position de la raie de l'isotope radioactif serait enregistrée par les « tracks » des alpha et bêta émis tandis que les raies de comparaison seraient dues aux isotopes stables utilisés comme entraîneurs dans la décharge.

Les premiers essais effectués jusqu'ici ont porté sur le radon, et nous ont permis de constater que la méthode est susceptible de donner de très bons résultats.

Le radon est introduit avec du krypton comme entraîneur dans la source d'un spectrographe de masse du type Mattauch dont la construction a fait l'objet d'une publication (2). La source utilisée

(1) MATTACH et BIÉRI, *Zeit. f. Naturforschung*, **92**, 303, 1954.

(2) DELFOSSE et NÈVE de MÉVERGNIES, Construction d'un spectrographe du type Mattauch à grand pouvoir de résolution. *Ann. Soc. Sc. Brux.*, **66**, I, 156, 1952.

a été conçue de façon à ce que le minimum de gaz diffuse jusqu'à la plaque photographique, éliminant ainsi le fond continu provenant des atomes de radon absorbés par la gélatine.

Les raies obtenues sont plus larges que celles des isotopes stables. Ce fait provient de ce que les ions s'enregistrent individuellement sur la plaque, ce qui n'est pas le cas des plaques ordinaires où au contraire le seuil de sensibilité n'est atteint que pour une densité d'ions évaluée à environ 10^6 par mm^2 .

Des méthodes statistiques sont étudiées pour déterminer avec précision le centre des raies et permettre la comparaison avec la raie de la molécule ou du fragment moléculaire de même nombre de masse : les résultats de ces travaux paraîtront sous peu.

*Institut de Physique Nucléaire,
UNIVERSITÉ DE LOUVAIN.*

Correction de réflexion aux mesures de diffusion moléculaire de la lumière

Note de

Mr. P. PUTZEYS et Melle J. MINET

La tendance, de plus en plus manifeste, à donner une plus grande exactitude aux mesures du poids moléculaire des grosses molécules, invite à considérer dans le détail les corrections à apporter à ces mesures. Nous nous proposons ici d'examiner l'influence qu'ont sur les mesures de diffusion moléculaire de la lumière les réflexions sur les parois de la cellule contenant la solution à étudier.

Supposons une cellule rectangulaire à parois de verre dont une coupe au niveau du plan optique est représentée dans la figure 1.

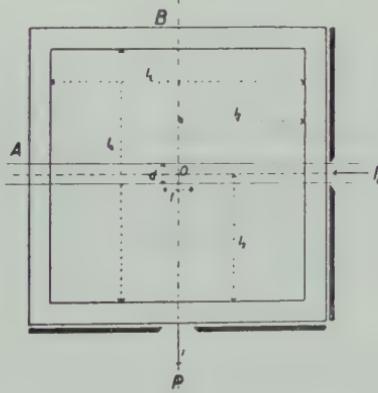


Fig. 1

Un faisceau parallèle, à section rectangulaire, de lumière monochromatique, non polarisée, traverse la cellule de droite à gauche. La lumière diffusée par la solution est observée en P à angle droit sur la direction de la lumière incidente. Les axes optiques du faisceau incident et du faisceau diffusé sont centrés en 0.

Soit ρ le facteur de réflexion, c'est-à-dire le rapport du flux incident au flux régulièrement réfléchi (1).

La cellule étant plongée dans un milieu extérieur (air, eau ou liquide approprié) nous désignerons par ρ_1 , le facteur de réflexion du verre par rapport à ce milieu, et nous désignerons par ρ_2 , le facteur de réflexion du verre par rapport à la solution contenue dans la cellule.

Au point de vue qui nous occupe la solution est caractérisée par son indice de réfraction et sa *transmission* α , c'est-à-dire le rapport du flux transmis au flux incident par unité d'épaisseur.

Remarquons que la transmission se mesure en établissant le rapport entre le flux transmis par la cellule garnie de la solution et le flux transmis par cette cellule lorsqu'elle est remplie d'un liquide non absorbant ($\alpha_0 = 1$) de même indice de réfraction. Soient I_0 l'intensité du faisceau incident et I_t l'intensité du faisceau transmis, on aura dans le premier cas

$$\dot{I}_t = (1 - \rho_2)^2 (1 - \rho_1)^2 \alpha^{l_1} \dot{I}_0$$

et dans le second

$$\dot{I}'_t = (1 - \rho_2)^2 (1 - \rho_1)^2 \dot{I}_0$$

Le rapport des deux donne

$$\frac{\dot{I}'_t}{\dot{I}_t} = \alpha^{l_1}$$

à condition que le pouvoir réflecteur des deux surfaces (interne et externe) des fenêtres d'entrée et de sortie n'ait pas changé au cours des manipulations. Cette condition n'est en général qu'approximativement réalisée dans les mesures courantes et un rapport récent (2) estimait à 1,1 % la « déviation standard » des mesures photométriques due à cette source de variation.

INTENSITÉ DU FAISCEAU INCIDENT DANS L'ESPACE DE MESURE

On appelle « espace de mesure » le volume éclairé dont la lumière diffusée est interceptée par le dispositif photométrique. Ce volume

(1) Ch. FABRY, *Introduction générale à la Photométrie*. Éditions de la Revue d'optique. Paris 1927.

(2) J. A. A. KETELAAR, J. FAHRENFORT, C. HAAS en G. A. BRINKMAN, *Verslag over het gemeenschappelijk onderzoek van Photoëlectrische Spectrophotometers*. *Chem. Weekbl.* (1955) 51, 211.

a une épaisseur d et une largeur l . (La hauteur n'intervient pas dans les considérations présentes.)

Soit \dot{I}_0 l'intensité du faisceau incident sur la surface externe de la fenêtre d'entrée.

Son intensité moyenne dans l'espace de mesure est, d'après un mémoire précédent de PUTZEYS et DORY (3), et en tenant compte des réflexions sur la fenêtre d'entrée :

$$\dot{I}_1 = \dot{I}_0 \alpha^{l_1} [1 + 0,0416 (l \ln \alpha)^2] (1 - \rho_1) (1 - \rho_2)$$

Le faisceau incident subit des réflexions sur la fenêtre de sortie qui le ramènent partiellement dans l'espace de mesure. L'intensité de ce « faisceau de retour » est :

$$\dot{I}_2 = \dot{I}_0 \alpha^{l_1} \alpha^{l_1 - l_2} [1 + 0,0416 (l \ln \alpha)^2] (1 - \rho_1) (1 - \rho_2) [\rho_2 + \rho_1 (1 - \rho_2)]$$

et l'intensité moyenne totale dans l'espace de mesure devient :

$$\dot{I} = \dot{I}_1 + \dot{I}_2 = \dot{I}_0 \alpha^{l_1} [1 + 0,0416 (l \ln \alpha)^2] (1 - \rho_1) (1 - \rho_2) \{ 1 + \alpha^{2(l_1 - l_2)} [\rho_2 + \rho_1 (1 - \rho_2)] \}$$

(équation 1)

INTENSITÉ DU FAISCEAU DIFFUSÉ

Soit i_0 l'intensité de la lumière diffusée émise dans l'espace de mesure; son intensité en quittant la cellule sera, en tenant compte des mêmes facteurs que ci-dessus :

$$i_1 = i_0 \alpha^{l_3} [1 + 0,0416 (d \ln \alpha)^2] (1 - \rho'_1) (1 - \rho'_2)$$

ρ'_1 et ρ'_2 sont les facteurs de réflexion comme ci-dessus mais valables pour la lumière diffusée presque complètement polarisée. A cette lumière s'ajoute la lumière réfléchie par la face arrière de la cellule. L'intensité de celle-ci au moment où elle quitte la cellule est donnée par :

$$i_2 = i_0 \alpha^{l_3} \alpha^{2(l_4 - l_3)} (1 - \rho'_1) (1 - \rho'_2) [\rho'_2 + \rho'_1 (1 - \rho'_2)]$$

L'intensité totale de la lumière quittant la cellule devient :

$$i = i_1 + i_2 = i_0 \alpha^{l_3} (1 - \rho'_1) (1 - \rho'_2) \{ 1 + 0,0416 (d \ln \alpha)^2 + \alpha^{2(l_4 - l_3)} [\rho'_2 + \rho'_1 (1 - \rho'_2)] \}$$

(équation 2)

(3) P. PUTZEYS et E. DORY, Sur le calcul de la correction d'absorption dans les mesures de la diffusion moléculaire de la lumière, *Annales Soc. Scient. Bruxelles* (1940) **60**, 37.

FACTEUR DE CORRECTION

L'appareil de mesure permet de déterminer le rapport entre le flux diffusé sortant de la cellule et le flux incident sur la fenêtre d'entrée, soit $\frac{i}{I_0}$. Ce que l'on désire connaître est $\frac{i_0}{I}$. Les équations 1 et 2 permettent de faire le calcul. Dans ce but il est permis d'introduire certaines simplifications. On peut admettre en effet que toutes les incidences sont normales. Il n'y a alors pas de différence entre les facteurs de réflexion que la lumière soit polarisée ou non.

On aura donc

$$\rho_1 = \rho'_1 \quad \text{et} \quad \rho_2 = \rho'_2$$

De plus on peut tolérer des écarts de quelques degrés à la normalité sans affecter de façon notable les facteurs de réflexion. Une légère convergence du faisceau incident, supposé parallèle, ne gênera donc pas. La divergence des rayons de la lumière diffusée perçue par l'appareil de mesure est certainement plus grande, mais, limitée par un diaphragme elle ne dépassera pas notablement dix degrés en général, de sorte que l'assimilation à l'incidence normale est ici encore tolérable.

On tire alors des équations 1 et 2

$$\begin{aligned} \frac{i_0}{I} &= \frac{i}{I_0} \times \frac{1}{\alpha^{l_1+l_2} [1 - 0,0416 (d \ln \alpha)^2]} \\ &\times \frac{1}{(1 - \rho_1)^2 (1 - \rho_2)^2 \{ 1 + \alpha^{2(l_1-l_2)} [\rho_2 + \rho_1 (1 - \rho_2)] \}} \\ &\times \frac{1}{1 + 0,0416 (d \ln \alpha)^2 + \alpha^{2(l_1-l_2)} [\rho_2 + \rho_1 (1 - \rho_2)]} \end{aligned} \quad (\text{équation 3})$$

Le deuxième facteur du second membre est indépendant des facteurs de réflexion. Représentons le par ψ_1 , et par ψ_2 les troisième et quatrième facteurs, qui sont fonction des facteurs de réflexion. On écrira en raccourci :

$$\frac{i_0}{I} = \frac{i}{I_0} \times \psi_1 \times \psi_2$$

Il est intéressant de se rendre compte de l'importance de ψ_2 dans certains cas particuliers.

Supposons la cellule plongée dans l'air, pourvue d'une solution aqueuse d'indice de réfraction 1,33. On a alors

$$\rho_1 = 0,0439$$

$$\rho_2 = 0,0049$$

Nous supposerons une cellule à base carrée de 2×2 cm, centrée au point 0, de sorte que $l_1 - l_2 = l_4 - l_3 = 1$ cm.

Le faisceau éclairant est mince, n'ayant que 0,2 centimètres d'épaisseur. Il en résulte que le terme $0,0416(d \ln \alpha)^2$ n'intervient que pour des transmissions très faibles, plus petites que 0,5. Le résultat du calcul de ψ_2 est représenté par la courbe 1 de la figure 2. L'allure

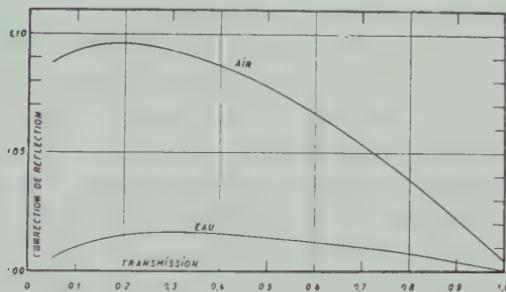


Fig. 2

de cette courbe est facile à interpréter si l'on tient compte de la compensation entre les pertes et les gains de lumière. Le faisceau incident subit une perte de lumière par réflexion sur la fenêtre d'entrée compensée par le gain de lumière renvoyée dans la solution par la fenêtre de sortie. Il en est de même pour la lumière diffusée. On pourrait même croire que la compensation serait parfaite dans le cas d'une solution incolore ($\alpha = 1$). Il n'en est rien, car s'il est vrai que la même fraction du flux est renvoyée par les fenêtres d'entrée et de sortie, le flux arrivant à cette dernière a été affaibli par son passage par la fenêtre d'entrée. Il y aura donc au total une perte d'intensité et c'est ce qui explique le facteur de correction 1,005 pour $\alpha = 1$.

Au fur et à mesure que l'absorption de la lumière devient plus grande (α plus petit que 1) la compensation devient de moins en moins bonne, parce que les flux renvoyés dans la solution sont de plus en plus affaiblis par l'absorption. A la limite ($\alpha = 0$) il ne res-

terait plus que les pertes par réflexion et le facteur de correction atteindrait sa valeur limite

$$\frac{1}{(1 - \rho_1)^2 (1 - \rho_2)^2} = \frac{1}{0,905} = 1,105.$$

Cette valeur n'est cependant pas atteinte, parce que le terme $0,0416 (d \ln \alpha)^2$ prend rapidement de l'importance lorsque la transmission devient plus petite.

Il est facile de se rendre compte expérimentalement de l'importance des différents facteurs de réflexion.

On fait sur une même solution deux mesures de diffusion moléculaire de la lumière : une première sans rien modifier, une seconde après suppression de la réflexion sur l'une ou l'autre des faces externes de la cellule. Le rapport des deux mesures donne la grandeur de la réflexion supprimée. On détruit facilement la réflexion d'une surface de verre, en y faisant adhérer un bout de papier noir trempé dans la glycérine. On trouve ainsi pour une solution concentrée d'amandine, mesurée à $\lambda = 4358$, (transmission : $\alpha = 0,726$) :

1^o Réflexion supprimée sur la surface externe de la fenêtre de sortie du faisceau incident (surface A couverte, fig. 1) ;

$$\frac{i_1}{i_2} = 1,027.$$

2^o Réflexion supprimée sur la surface externe de la face arrière (surface B couverte, fig. 1)

$$\frac{i_1}{i_2} = 1,043.$$

3^o Réflexions supprimées à la fois sur les surfaces A et B

$$\frac{i_1}{i_2} = 1,043.$$

Le calcul donne 1,023 pour la valeur des deux premiers rapports et 1,046 pour la valeur du dernier. Le plus grand écart est de 1 %, ce qui est très satisfaisant pour ce genre de mesures. Ces mesures ont été répétées dans d'autres conditions avec des résultats semblables.

CELLULES IMMÉRGÉES

S'il est vrai que les résultats précédents montrent que le calcul du facteur de correction se fait aisément avec une précision suffisante malgré les approximations introduites — incidence normale, indices approchés — il n'en reste pas moins vrai que la quote-part des réflexions dans le résultat des mesures est grande et que les variations auxquelles elles sont exposées se retrouveront dans ce résultat.

Or, on peut facilement réduire l'influence des réflexions à une fraction non gênante, simplement en immergant les cellules dans l'eau. Dans ces conditions ρ_1 devient égal à ρ_2 et est réduit à environ 1/10 de sa valeur dans l'air. La courbe 2 de la figure 2 représente les valeurs calculées du facteur de correction ψ_2 pour cellules immergées dans l'eau. On voit qu'il ne dépassera guère 1 % dans des mesures normales, les variations du pouvoir réflecteur des surfaces n'auront plus aucune importance. On dira sans doute qu'en général on ne mesure que des valeurs relatives de la diffusion de la lumière diffusée par deux solutions contenues dans des cellules semblables, les facteurs $(1 - \rho_1)^2(1 - \rho_2)^2$ s'éliminent dans la valeur de ψ_2 et que les autres facteurs n'interviennent que pour autant que les transmissions diffèrent (voir équation 3). Il importera donc peu que les cellules soient plongées dans l'air ou se trouvent immergées dans l'eau ou un autre liquide approprié. Il n'en reste pas moins vrai cependant que dans le premier cas la compensation doit se faire sur plusieurs pourcents, tandis qu'elle ne se fait que sur 1 % ou moins dans le second cas. Comme il est plus difficile d'obtenir un pouvoir réflecteur constant pour une surface verre-air que pour une surface verre-eau, la décision est manifestement en faveur des cellules immergées.

Dans un article consacré aux corrections d'absorption et de réflexion qui nous occupent ici, BRICE, NUTTING et HALWER (4) remarquent que dans la note de PUTZEYS et DORY (op. cit.) nous avions négligé la réflexion du faisceau incident sur la fenêtre de sortie. Les remarques précédentes feront comprendre que nous n'avions pas à en tenir compte, puisque jusqu'à présent nous avons toujours utilisé

(4) B. A. BRICE, G. C. NUTTING and M. HALWER. Correction for Absorption and Fluorescence in the Determination of Molecular Weights by Light Scattering, *Journ. Am. Chem. Soc.* (1953), **75**, 824.

des cellules plongées sous eau. Si on utilise des cellules non immergées il y a lieu de tenir compte non seulement des réflexions du faisceau incident mais également de celles du faisceau diffusé.

CONCLUSION

Il n'est pas recommandable d'employer des cellules plongées dans l'air pour des mesures précises de diffusion moléculaire de la lumière. Les corrections calculées n'éliminent pas les variations des réflexions et ces variations se retrouveront dans les résultats. En immergant les cellules soit dans l'eau soit dans un liquide d'indice voisin du verre on élimine à coup sûr ces incertitudes.

Laboratoire de Biochimie
de l'UNIVERSITÉ CATHOLIQUE DE LOUVAIN

Revue des Questions Scientifiques

Cette revue, fondée en 1877 par la Société scientifique de Bruxelles, se compose actuellement de cinq séries : la première série comprend 30 volumes (1877-1891); la deuxième, 20 volumes (1892-1901); la troisième, 30 volumes (1902-1921); la quatrième, 30 vol. (1922-1936). La livraison de janvier 1937 inaugura la cinquième série.

La revue fut interrompue par la guerre, après le deuxième fascicule, avril 1940, du tome 117 de la collection. Ce tome fut achevé par les fascicules de février et juillet 1946.

Depuis 1947, paraît chaque année un volume, en quatre fascicules d'environ 160 pages chacun, 20 janvier, 20 avril, 20 juillet, 20 octobre.

Depuis 1947 la Revue est aussi l'organe de l'UNION CATHOLIQUE DES SCIENTIFIQUES FRANÇAIS.

Administration et Rédaction : 11, rue des Récollets, Louvain (Belgique)

PRIX D'ABONNEMENT

Belgique, Congo belge et Grand-Duché de Luxembourg	200 francs belges
abonnement de soutien	500 francs belges
abonnement d'honneur	1000 francs belges
France et Union française (s'adresser à la librairie Masson, 120 boulevard St Germain, Paris 6 ^e)	1400 francs franç.
Autres pays (s'adresser au Secrétariat, à Louvain)	280 francs belges

PUBLICATIONS DE LA SOCIÉTÉ SCIENTIFIQUE

EXTRAIT DU CATALOGUE

ANNALES DE LA SOCIÉTÉ SCIENTIFIQUE DE BRUXELLES.

t. I à XLVI, 1875 à 1926. Chaque vol. in-8° de 400 à 600 pages fr. 150,00

ANNALES DE LA SOCIÉTÉ SCIENTIFIQUE DE BRUXELLES.

Série A (sc. mathématiques), t. XLVII à t. LVI (1927 à 1936)	fr.	70,00
Série B (sc. physiques et naturelles) "	fr.	70,00
Série C (sc. médicales) (1927 et 1928) fr. 100,00 — (1929 à 1933)	fr.	40,00
	(1931 à 1936)	fr. 20,00
Série D (sc. économ. et techniques) (1927 à 1929) fr. 20,00 — (1930)	fr.	60,00
	(1931 à 1936)	fr. 100,00
Série I (sc. mathématiques et physiques), tt. LVII à LXVII (1937 à 1953)	fr.	70,00
	t. LXVIII (1954)	fr. 100,00
Série II (sc. naturelles et médicales), tt. LVII à LX (1937 à 1940, 46)	fr.	70,00
Série III (sc. économiques), tt. LVII à LX (1937 à 1940, 46) . .	fr.	100,00

REVUE DES QUESTIONS SCIENTIFIQUES,

t. I à XCII (1877 à 1927). Les deux volumes annuels	fr.	200,00
Le fascicule trimestriel	fr.	60,00
t. XCIII à CXVI (1928 à 1939). Les deux volumes annuels	fr.	200,00
Le fascicule	fr.	40,00
t. CXVII (1940 et 1946), tt. CXVIII à CXXV (1947 à 1954) Le volume	fr.	200,00
Le fascicule	fr.	60,00

TABLES ANALYTIQUES DES ANNALES,

t. I à XXV (1875 à 1901)	fr.	20,00
t. XXVI à XLVI (1902 à 1926)	fr.	40,00

TABLES ANALYTIQUES DE LA REVUE.

t. I à L (1877 à 1901)	fr.	20,00
t. LI à LXXX (1902 à 1921)	fr.	20,00
t. LXXXI à CX (1922 à 1936)	fr.	30,00

MONOGRAPHIES DE SCIENCES NATURELLES

- I. — B. Tougarinoff. Les réactions organiques dans l'analyse qualitative minérale (cations). — Un vol. in-8° de 107 pages (1930) : en Belgique, fr. 24,00; autres pays, 30,00 fr.
- II. — V. Schaffers. Le paratonnerre et ses progrès récents Un vol. in-8° de 90 pages (1931) : en Belgique, fr. 24,00; autres pays fr. 30,00.
- IV. — F. Kaisin et E. de Pierpont. — Hydrogéologie des Calcaires de la Belgique. Un vol. in 8° de 111 pages, avec 35 fig. et un plan hors texte (1939) : en Belgique, fr. 24,00; autres pays, fr. 30,00. (épuisé)

MONOGRAPHIES MÉDICALES

- I. — M. Schillings. Le rein en fer à cheval. Un vol. in-8° de 104 pages, avec 83 planches hors-texte (1928) : en Belgique, fr. 70,00; autres pays, fr. 90,00.
- III. — P. Van Gehuchten. La pathologie du système pallido-strié. Un vol. in-8° de 52 pages, avec 8 planches hors-texte (1930) : en Belgique, fr. 24,00; autres pays, fr. 30,00.

MONOGRAPHIES DES SCIENCES ÉCONOMIQUES

- I. — A. Henry. La structure technique de l'agriculture belge et ses particularités en Wallonie et en Flandre. Un vol. de 66 pages fr. 20,00
- II. — A. Henry. Les variations régionales de l'Agriculture en Belgique. Un vol. de 50 pages fr. 10,00
- III. — A. Delpérée. La réglementation conventionnelle des conditions de travail en Belgique. Un vol. de 200 pages fr. 60,00